

Japan Patent Office

(11) Utility Model Laid-Open Publication S47-35221

(10) Utility Model Gazette

(51) Int.Cl. (52) Japan Classification

H 01 j 99 D 13

(44) Publication Date: October 25, 1972

(Total 4 pages)

(54) Alkaline metal generator

(21) Utility Model Application No.S43-1010

(22) Filing Date: January 10, 1968

(72) Inventor:

Haruo TAKASHIO

c/o Toshiba Corporation, Horikawa-cho Plant

72 Horikawa-cho, K Saiwai-ku, Kawasaki, Kanagawa

Ryukichi MATSUZAWA

c/o Toshiba Corporation, Horikawa-cho Plant

72 Horikawa-cho, Saiwai-ku, Kawasaki, Kanagawa

Hideo MIURA

c/o Toshiba Corporation, Horikawa-cho Plant

72 Horikawa-cho, Saiwai-ku, Kawasaki, Kanagawa

(72) Applicant: Toshiba Corporation

72 Horikawa-cho, Saiwai-ku, Kawasaki, Kanagawa

Attorney: Akira TOMIOKA Patent Attorney

(and three others)

CLAIM FOR REGISTRATION OF UTILITY MODEL

An alkaline metal generator, comprising a receptacle, which has an opening in one part, and which is made from a conductive metal; and a mixture of 7 to 13: 7 to 13: 75 to 85 percent by weight, respectively, of alkaline metallic salt of an average particle size of between 1 and 10 microns, silicon powder of an average particle size of between 25 and 55 microns, and tungsten powder of an average particle size of between 0.1 and 20 microns, is uniformly packed inside the receptacle.

⑧実用新案公報

⑨公告 昭和 47 年(1972)10 月 25 日

(全 4 頁)

1

⑩アルカリ金属発生器

⑪実願 昭 43-1010

⑫出願 昭 43(1968)1月10日

⑬考案者 高塩治男

川崎市幸区堀川町 72 東京芝浦電気
株式会社堀川町工場内

同 松沢隆吉

同所

同 三浦秀雄

同所

⑭出願人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町 72

代理人 弁理士 富岡章 外 3名

図面の簡単な説明

第1図は本考案の一実施例を示した斜視図、第2図は第1図と従来のアルカリ金属発生器とのアルカリ金属発生速度を比較した曲線図、第3図は第1図を構成するタンクステンの平均粒径とアルカリ金属蒸気の再現性の関係を示した特性曲線図である。

考案の詳細な説明

本考案は光電面を有する電子管例えは撮像管、光電管、X線螢光増倍管等の光電面を形成する際の蒸発源として好適するアルカリ金属発生器に関する。

周知のように光電子放射面はガラス又は金属となる坦体表面に銀アンチモン、蒼鉛等の金属もしくは合金を真空蒸着法で被着形成した基体金属表面上に更にアルカリ金属蒸気を送りこんで基体金属と反応させて形成している。この時使用される金属は通常その1乃至3種類の混合体である。これら光電子放射面の組成はその光電特性より定められており(従つて上記に従うように)前記坦体表面に被着する基体金属量及びアルカリ金属蒸気量を規制しなければならない。

前記アルカリ金属発生剤は比較的肉薄の導電性金属板を丸めて対面端縁の重合部を点溶接によつて固定して筒体を形成し更に両端を圧接成形した容器内

に充填される。即ち前記筒体の一端を圧接後アルカリ金属塩例えはクロム酸カリウム、クロム酸ナトリウムよりなる混合物粉末1重量部と例えは珪素、アルミニウム、タンクステン、カルシウム等の還元剤5約2重量部を良く混合分散して充填後他端を圧接してアルカリ金属蒸気発生器を作成している。使用に際しては、この容器両端に導電性金属を取着し真空領域外より通電可能にする。しかして前記重合部即ち筒体軸方向に沿つて形成された溶接点間の空隙は10蒸気発生孔としての役目をする。

このアルカリ金属蒸気は前記基体金属層と反応して光電特性によつて定まるので前記アルカリ金属蒸気の反応速度言いかえれば前記発生器より蒸発する単位時間当たりのアルカリ金属蒸気量は前記反応終了15迄所定の値に保持しなければならない。

前記還元反応速度は還元剤とアルカリ金属塩の種類及び組合せによつて異なるのは当然であるが前記アルカリ金属塩粒子と前記還元剤粉末の各粒子間の接触面積は前記反応終了迄一定の配合比率を有することができ望ましい。

一方前記アルカリ金属塩及び還元剤粉末間の還元反応は高次反応と考えられている。従つて反応の進行に伴つて生成されるアルカリ金属塩の高次化合物濃度は漸次増していく未反応のアルカリ金属塩粒子25と共に前記還元剤粒子との接触面積は反応の初期より増大する傾向を生ずる。

しかも前記粉末が未融解の状態で反応する場合にはアルカリ金属の蒸発によつてその粉末体積の変動する場合が現出するので、その蒸発量がアンバランス30スの場合が発生することが多い。

前記還元剤としては通常珪素粉末が貢用されているがこれとアルカリ金属塩との反応は多量の発熱を伴うことが知られている。クロム酸カリウム粉末と珪素粉末を前記発生器内に充填後真空中で加熱した35場合アルカリ金属蒸発はほぼ400°C附近より蒸発し約600°Cより爆発的に進む。依つてその蒸発速度を示す曲線の勾配は極めて大きくその反応の終了の直前から急激に緩い勾配をもつた軌跡を画く。こ

2

れは前記光電子放射面の基体金属に到達するアルカリ金属の単位時間当りの付着量がパラック結果となる。これを避けるとして前記発生器に施与する熱量を減少すると蒸発するアルカリ金属量が少くなり所要量を完全に蒸発させるのに極めて長時間を要し工業的な方法とは言えない。前述のようにアルカリ金属塩と珪素の反応が発熱反応である為前述のような400℃附近を保持することはこの材料を使用する限り不可能である。

このように前記発生器に附着される熱量は適当に規制されなければならないがそれでも尚且つ前記混合体から所定の組成比を有し且つ発生速度をも規制した状態のアルカリ金属蒸気を発生するのは極めて難しい。

この為に前記発生器を複数個電子管内に設けた時には発生するアルカリ金属蒸気量及びその組成は夫夫可成りの幅を持つことになり完成された光電子放射面特性を害うのみでなく撮像管、光電管等の特性の再現性を低下する大きな欠点を生じた。

本考案は導電性金属よりなり一部に開口を有する容器内にアルカリ金属塩及びこれからアルカリ金属を蒸散するに充分な還元剤と更に、この両者間の反応速度を調整するに必要な粒径及び量を備えたタンクステン粉末との混合物を均一に充填して上記欠点を除去した新規なアルカリ金属発生器を提供するものである。

このタンクステン粉末は前記アルカリ金属塩粉末及び珪素粉末の反応には直接関与せずこれら三者の接触状態を良好にすべき媒体としての働きをなすものである。依つて前記成分の比率及び各々の平均粒径（以後これはマイクロメログラフ法による50%径値である）は適当に規制しなければならない。

前記珪素及びタンクステン粉末の平均粒径を一定としアルカリ金属塩粉末の平均粒径が1μ未満になると凝集現象がおこつて混合分散が好適でなくなり更に反応が激しくなる。一方10μを超えた場合には反応は遅くなるがこの時も反応が激しく発生したりして前記容器の溶断が発生した。

前記アルカリ金属塩粉末及びタンクステン粉末の平均粒径を一定として珪素粉末の平均粒径が2.5μ未満の場合には表面汚染及び酸化等の点で好ましくなく又反応は一般に激しくなる。5.5μを超えた時は反応は一般に遅くなるが時として反応が激しくなり前記容器の溶断が発生した。

一方タンクステン粉末の平均粒径が20μを超えると前記アルカリ金属塩粒子及び珪素粉末粒子を単に取りまく事となつて効果がなく又0.1μ未満では前記アルカリ金属塩及び珪素粉末が直接接触する割合が多くなつて効果が得られなかつた。この接触面積の増減は、前記三種の粉末の組成比についてもいえるものでアルカリ金属塩粉末を7乃至13重量%、珪素粉末を7乃至13重量%、タンクステン粉末を7.5乃至8.5重量%の組成比以外では充分な効果が得られなかつた。

この結果本考案では平均粒径1乃至10μのアルカリ金属塩、平均粒径2.5乃至5.5μの珪素粉末及び平均粒径0.1μ乃至20μのタンクステン粉末を夫々7~13:7~13:7.5~8.5重量%になるよう採取し、これを前述の導電性金属よりなり一部に開口部を有する密封容器内に均一に分散混合してアルカリ金属蒸気発生器を完成するものである。

以下実施例について述べる。

実施例 1

純度の良いクロム酸カリウム粉末珪素及びタンクステン粉末を重量%で10:10:80になるよう採取しこれを充分に混合する。この時夫々の平均粒径は5μ、40μ及び8μであつた。

一方比較的肉薄の導電性金属板を断面渦巻状に丸めて対面した端縁の重合部を点溶接によつて固定し第1図に示すような筒体1の一端2を圧接後前記混合物の80mgを均一に充填後他端3を圧接してアルカリ金属蒸気発生器4を作成する。前記両端には導電性金属を取り着し真空領域外より通電可能にし、前記重合部即ち筒体軸方向に沿つて形成された溶接点間の開口部は蒸気発生孔としての役目をする。

この発生器は電子管内に装着されるがこの管内にはガラス又は金属よりなる蒸着基体が所定位置に取りつけられ先ずその表面にアンチモン等を含む基体金属薄膜が形成され引続いて前記発生器よりアルカリ金属蒸気を発生させる。これを前記基体薄膜表面に被着反応させて光電子放射面を作成する。

前記発生器に一定の電流を附着してセシウム蒸気を発生するがその発生速度を第2図に示した。横軸に時間をとり縦軸にアルカリ金属蒸気の発生率を表わしたものである。

曲線Iにこの実施例における発生速度を示し曲線IIに珪素のみを含有したアルカリ金属発生剤の発生速度を示した。図から判るように曲線Iはほぼ直線

的であり、その勾配も小さいが曲線Ⅱはほぼ二つの速度をもつていることが判る。

又曲線Ⅲ、Ⅳには曲線Ⅰ、Ⅱの場合より僅かに小さい電流で附勢した場合である。これでタンクステン粉末を混入しないもの（曲線Ⅲ）は余り変化はないが曲線Ⅳでは大幅に発生量が減少している。これは所定量のアルカリ金属蒸気をうるのに極めて長時間を要することとなる。又曲線Ⅲの場合より更に電流値を小さくした場合が曲線Ⅴであるが、非常にアルカリ金属発生量が少い。

この発生器に充填された珪素およびクロム酸カリウムの反応は発熱反応であるならばアルカリ金属蒸気が発生している以上反応速度は急激である筈である。併しここには例示しないが、この反応の時はある温度以前には吸熱反応がある事が示差熱分析によつて確かめられている。依つてこの場合は、この吸熱反応が起つているものと考えられ更に附勢する電流値を増大すれば反応は発熱に変えてその速度は極めて大きく爆発的に進行するのであろう。従つて前記基体金属薄膜に被着するアルカリ金属蒸気が一度に大量であるため光電子放射面作成の目安である光電感度を適当に抑えるのは至難となる。

これに比べて前記タンクステン粉末を混合した発生器は極めてゆつくりとアルカリ金属蒸気が発生するので光電子放射面作成が極めて容易である外各発生器からの発生蒸気量の再現性をも充分有する結果となる。

第3図には前記タンクステン粉末の平均粒径を横軸によりアルカリ金属発生器の再現性を示した。この再現性とは前記基体金属薄膜に被着したアルカリ金属蒸気量が所定量即ちカリウムでは0.5～3mgナトリウムでは1～4mgの範囲内にあるものを良品とし、これ以外不良品としその百分率を求めたものである。

タンクステンでは0.1μ～20μ以下では殆ど100%の再現性をえているが、この範囲外では急激に再現性が悪化している。この時の組成比は実施

例1に示した通りである。これは前記タンクステン粉末の平均粒径は前述のアルカリ金属発生剤を構成する各粒子部の接触面積を支配する一因であることは明らかであり、又限定理由の妥当性をも示すものである。

実施例 2

純度の良いクロム酸ナトリウム粉末、珪素粉末およびタンクステン粉末を重量%で8：11：81になるように採取し、これを充分に混合する。この時

10夫々の平均粒径は5μ、40μ及び8μであつた。この混合物を前記実施例1と同一の方法で形成した筒体内に均一に充填してアルカリ金属蒸気発生器を作成し同一の方法で光電子放射面を形成した。

この発生器から発生するアルカリ金属蒸気の発生速度は第2図の曲線Ⅵに示した。図から判るようにほぼ直線的であり、その勾配も小さいが曲線Ⅶで示したタンクステンを含まない従来の発生器からのアルカリ金属蒸気発生速度は非常に大きく勾配も大きい。一方曲線Ⅷ、Ⅸには夫々前記曲線の場合より僅かに電流値を小さくした場合で、これは本考案発生器の曲線Ⅷでは極めて発生量が少い。併し従来発生器曲線Ⅸより更に小さい電流で加熱した時は曲線Ⅹで示すような極めて小さい発生量を示す。この事の意味は前述の通りである。

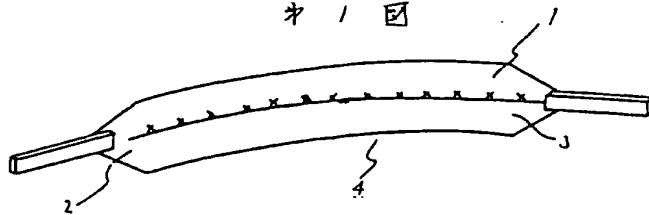
25 このような構成を有するアルカリ金属蒸気発生器は基体金属薄膜に被着する必要な量のアルカリ金属蒸気を確実に発生する外光電子放射面形成に際して、その製造工程の管理を半分且つ安全にする。

実用新案登録請求の範囲

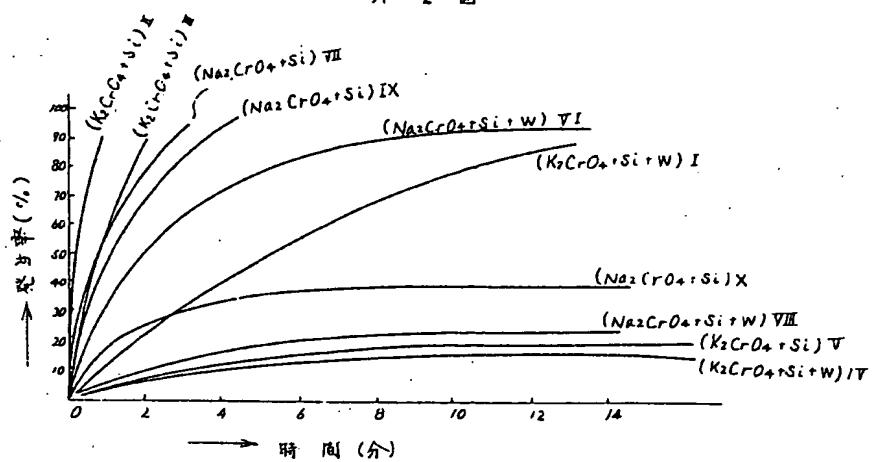
30 一部に開口部を有し、導電性金属よりなる容器と、この容器内に均一に充填された平均粒径1乃至10μのアルカリ金属塩、平均粒子2.5乃至5.5μの珪素粉末、平均粒子0.1乃至2.0μのタンクステン粉末を夫々7～13：7～13：7.5～8.5重量%の

35 混合物とを具備した事を特徴とするアルカリ金属発生器。

ア1図



ア2図



ア3図

